

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroaki ITAGAKI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: NON-AQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION AND SECONDARY BATTERY CONTAINING SAME

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-213624	July 14, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

MARVIN J. SPIVAK

REGISTRATION NUMBER 24,618

Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)

JC997 U.S. PTO
09/903750
07/13/01

243
10-2501

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JC997 U.S. PTO
09/903750
07/13/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 7月14日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-213624

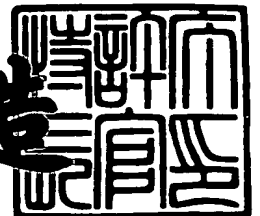
出 願 人
Applicant(s):

三菱化学株式会社

2001年 5月11日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3038911

【書類名】 特許願

【整理番号】 J05536

【提出日】 平成12年 7月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明の名称】 非水電解液及び非水電解液二次電池

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

 【氏名】 板垣 弘昭

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 シーエーシーズ株式会社横浜分析センター内

 【氏名】 清原 力

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100103997

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 035035

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

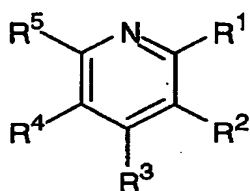
【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液及び非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒とリチウム塩を含有する非水系電解液において、下記一般式（1）

【化 1】



... (1)

（上記一般式（1）において、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 2 0 のアルケニル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 1 0 のアリールオキシ基、炭素数 2 ～ 8 のジアルキルアミノ基よりなる群から選ばれ、かつ $R^1 \sim R^5$ の少なくとも 1 つが炭素数 3 ～ 2 0 のアルキル基である。）で表される化合物が配合されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項 2】 上記一般式（1）において、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも 1 つが炭素数 4 ～ 1 3 のアルキル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 3】 上記一般式（1）において、 R^1 及び R^5 の少なくとも 1 つが炭素数 4 ～ 1 3 のアルキル基であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の非水電解液と、正極及び負極からなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 5】 正極の活物質が、リチウム遷移金属酸化物であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 6】 正極の活物質が、リチウムマンガン酸化物又はリチウムコバルト酸化物であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】 正極の活物質が、マンガンサイトの一部が他元素で置換されているリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 8】 マンガンサイトを置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga 及び Zr からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素であることを特徴とする請求項 7 に記載の非水電解液二次電池。

【請求項 9】 負極の活物質が、炭素質物であることを特徴とする請求項 4 ～ 8 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 10】 負極の活物質が、X 線回折における格子面（002 面）の d 値が 0.335 ～ 0.340 nm の黒鉛であることを特徴とする請求項 4 ～ 8 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水電解液及びそれを用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウム二次電池の正極活物質として、 LiCoO_2 や LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などのリチウム遷移金属複合酸化物が実用段階に入っている。しかし、高温環境下になると、サイクル特性や保存特性といった実用に際して重要な特性が、支障をきたすレベルに低下してしまうという問題点があり、特に、 LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン酸化物からなるマンガン系正極活物質は、成分となるマンガンがコバルトやニッケルに比較して埋蔵量が多く、安価であり、加えて過充電での安全性も高いというメリットを有しているものの、 LiCoO_2 等のリチウムコバルト酸化物や LiNiO_2 等のリチウムニッケル酸化物の場合よりも、高温環境下におけるサイクル特性の低下が顕著であり、実用段階において大きな問題となっている。

【0003】

上記問題を克服するため、添加剤を加えた電解液を用いてサイクル特性の向上を目指した検討が行われ報告されている。例えば表面技術46巻12号1187項1995年においては添加剤としてピリジン誘導体の2-エチルピリジンが、特開平7-105977号公報においては α -ピコリン、 β -ピコリン及び γ -ピコリンが、特開平7-211351号公報においては1,10-フェナントロリン、2,2'-ビピリジル、エチレンジアミンのような2座配位性キレート剤及びテルピリジン、ジエチレントリアミンのような3座配位性キレート剤が、特開平9-106833号公報においては1,10-フェナントロリン誘導体、フェニルピリジン及びその誘導体、ビピリジル及びその誘導体が、また特開平9-204932号公報においてはキノキサリン、インドール、2,3-ルチジン、N-メチルピラゾール、フェナジン、フタラジン、ピリダジンの様な含窒素有機化合物がそれぞれ開示されている。

【0004】

しかし、これらは正極/負極としてリチウム/リチウム（表面技術46巻12号1187項1995年）、 LiCoO_2 /黒鉛粉末（特開平7-105977号公報）、銅箔/リチウム（特開平7-211351号公報）、 LiMn_2O_4 /リチウム（特開平9-106833号公報）、 LiMn_3O_6 /リチウム（特開平9-204932号公報）の組合わせで使用した時の結果であり、実用化に向けて、高温環境下でのサイクル特性などの性能向上の期待が高まっている、 LiMn_2O_4 などのマンガン系正極活物質と人造黒鉛の組み合わせではない。

【0005】

他方、マンガン系リチウム二次電池においては高温環境下でMnが溶出しやすいことが高温保存劣化や高温サイクル劣化の問題点として指摘されており、例えば正極活物質表面を処理したり、正極材中にMn溶出抑制効果のある物質を添加するといった検討も鋭意行われている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上記の通り、 LiMn_2O_4 などのマンガン系正極活物質はコバルトやニッケルに比較して埋蔵量が多く、安価であり、過充電での安全性も高いというメリット

を有している。しかしながら、近年のリチウム二次電池の高性能化の要求レベルは高く、実用化を目指した人造黒鉛等の炭素系負極との組み合わせでは、高温環境下での性能向上、特にサイクル特性の更なる向上が強く求められている。本発明の課題は、マンガン系正極活物質を用いたリチウム二次電池においても優れた高温サイクル特性をだせる非水電解液を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

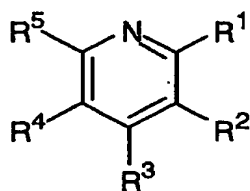
本発明者らは、 LiMn_2O_4 等のマンガン系活物質と人造黒鉛の組み合わせからなるLi二次電池で、高温条件下で優れたサイクル特性を得るのに有効な添加剤の検討を鋭意進める過程で、特定の構造を有する含窒素有機化合物を電解液に溶解させるとサイクル特性が向上することを見だし、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の第一の要旨は、下記(1)～(3)に存する。

【0008】

(1) 有機溶媒とリチウム塩を含有する非水系電解液において、下記一般式(1)

【0009】

【化2】



... (1)

【0010】

(上記一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ独立していて、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルケニル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数2～8のジアルキルアミノ基よりなる群から選ばれ、かつ $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ の少なくとも1つが炭素数3～20のアルキル基である。)で表される化合物が配合されていることを特徴とする非

水電解液。

【0011】

(2) 上記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも1つが炭素数4～13のアルキル基であることを特徴とする上記(1)に記載の非水電解液。

(3) 上記一般式(1)において、 R^1 及び R^5 の少なくとも1つが炭素数4～13のアルキル基であることを特徴とする上記(1)に記載の非水電解液。

また、本発明の別の実施の要旨としては、下記(4)～(10)が挙げられる。

【0012】

(4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の非水電解液と、正極及び負極からなることを特徴とする非水電解液二次電池。

(5) 正極の活物質が、リチウム遷移金属酸化物であることを特徴とする上記(4)に記載の非水電解液二次電池。

(6) 正極の活物質が、リチウムマンガン酸化物又はリチウムコバルト酸化物であることを特徴とする上記(4)に記載の非水電解液二次電池。

【0013】

(7) 正極の活物質が、マンガンサイトの一部が他元素で置換されているリチウムマンガン酸化物であることを特徴とする上記(4)に記載の非水電解液二次電池。

(8) マンガンサイトを置換する他元素が、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Li、Co、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga及びZrからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属元素であることを特徴とする上記(7)に記載の非水電解液二次電池。

【0014】

(9) 負極の活物質が、炭素質物であることを特徴とする上記(4)～(8)のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

(10) 負極の活物質が、X線回折における格子面(002面)のd値が0.335～0.340nmの黒鉛であることを特徴とする上記(4)～(8)のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

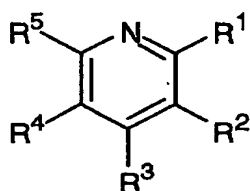
【0015】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。本発明の非水電解液は、有機溶媒とリチウム塩を含有し、下記一般式（1）で表される化合物を必須成分として含む。

【0016】

【化3】



... (1)

【0017】

上記一般式（1）において、置換基 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して、水素原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、*t*-ヘキシル基、等の炭素数1～20個の直鎖または分岐のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、アダマンチル基等の炭素数6～20個の環状アルキル基；ビニル基（エチニル基）、アリル基（2-プロペニル基）、ブチニル基、ペンチニル基、（1-ブチニル）ペンチル基等の炭素数1～20個の直鎖あるいは分岐のアルケニル基；メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基；フェノキシ基、ナフトキシ基等の炭素数6～10個のアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の炭素数2～8個のジアルキルアミノ基が例示される。

好ましい基としては、炭素数1から20のアルキル基、炭素数1～20のアルケニル基、炭素数2～8のジアルキルアミノ基が挙げられる。但し、一般式（1）において置換基 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも1つは炭素を3～20のアルキル基であり、例えば*n*-プロピル基、*i*-プロピル基や*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、

t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等が例示され、好ましくは炭素数4～13のアルキル基であり、より好ましくは R^1 及び R^5 の少なくとも1つが炭素数4～13のアルキル基であることである。

【0018】

一般式(1)で表される化合物のうち、好ましい化合物の具体例としては、2-プロピルピリジン、3-プロピルピリジン、4-プロピルピリジン、2-イソプロピルピリジン、4-イソプロピルピリジン、3-ブチルピリジン、4-ブチルピリジン、4-イソブチルピリジン、2-メチル-5-ブチルピリジン、2-tert-ブチルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジン、2,4,6-トリ-tert-ブチルピリジン、2-tert-ブチル-6-メチルピリジン、2-tert-ブチル-4-メチルピリジン、4-tert-ブチル-2-メチルピリジン、2-tert-ブチル-6-イソプロピルピリジン、4-(5-ノニル)ピリジン、2-ペンチルピリジン、2-(3-ペンチル)ピリジン、4-(3-ペンチル)ピリジン、2-ヘキシルピリジン、4-オクチルピリジン、2-ウンデシルピリジン、2-(1-ブチルペンチル)ピリジン、4-(1-プロペニルブテニル)ピリジン、4-(1-ブテニルペンテニル)ピリジン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(ジメチルアミノ)ピリジン等が挙げられる。より好ましくは、3-ブチルピリジン、4-ブチルピリジン、4-イソブチルピリジン、2-メチル-5-ブチルピリジン、2-tert-ブチルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、2,6-ジ-tert-ブチルピリジン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジン、2,4,6-トリ-tert-ブチルピリジン、2-tert-ブチル-6-メチルピリジン、2-tert-ブチル-4-メチルピリジン、4-tert-ブチル-2-メチルピリジン、2-tert-ブチル-6-イソプロピルピリジン、4-(5-ノニル)ピリジン、2-ペンチルピリジン、2-(3-ペンチル)ピリジン、4-(3-ペンチル)ピリジン、2-ヘキシルピリジン、4-オクチルピリジン、2-ウンデシルピリジン、2-(1-ブチルペンチル)ピリジン等が挙げられ、特に好ましくは2-tert-ブチルピリジン、2,6-ジ-tert-ブチル

ピリジン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジン、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルピリジン、2-tert-ブチル-6-メチル-ピリジン、2-tert-ブチル-4-メチルピリジン、2-tert-ブチル-6-イソプロピルピリジン、2-ペンチルピリジン、2-(3-ペンチル)ピリジン、2-ヘキシルピリジン、2-ウンデシルピリジン、2-(1-ブチルペンチル)ピリジン等が挙げられる。

【0019】

上記一般式(1)で表される化合物は、非水電解液中に、通常0.001重量%～電解液に対して飽和量、好ましくは0.005重量%～10重量%、さらに好ましくは0.01重量%～5重量%配合されている。含有量が多くなると放電容量や高温サイクル特性が低下する可能性があり、逆に少なくなると高温サイクル向上効果を得難くなる可能性がある。

【0020】

また、本発明に使用する非水電解液としてはリチウム二次電池用非水電解液に使用できるものであれば特に限定されない。非水電解液は、有機溶媒と溶質から構成される。

有機溶媒としては特に限定されるものではないが、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、エーテル類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物等を使用することができる。これらの代表的なものを列挙すると、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1, 2-ジクロロエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等が挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは二種類以上混合させて

使用できる。

【0021】

上述の有機溶媒には、電解質を解離させるために高誘電率溶媒が含まれることが好ましい。ここで、高誘電率溶媒とは、25℃における比誘電率が20以上の化合物を意味する。高誘電率溶媒の中で、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びそれらの水素原子をハロゲン等の他の元素又はアルキル基等で置換した化合物が電解液中に含まれることが好ましい。高誘電率化合物の、電解液に占める割合は、好ましくは20重量%以上、更に好ましくは30重量%以上、最も好ましくは40重量%以上である。該化合物の含有量が少ないと、所望の電池特性が得られない場合があるからである。

【0022】

また、本発明の非水電解液はリチウム塩を含有することを必須とする。リチウム塩としては従来公知のいずれもが使用でき、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が挙げられ、これらのうち少なくとも1種以上のものを用いることができる。

【0023】

また、 CO_2 、 N_2O 、 CO 、 SO_2 等のガスやポリサルファイド S_x^{2-} など負極表面にリチウムイオンの効率よい充放電を可能にする良好な皮膜を生成する添加剤を任意の割合で上記単独又は混合溶媒に添加してもよい。

電解液中のリチウム塩モル濃度は、0.5～2.0モル／リットルであることが望ましい。0.5モル／リットル未満もしくは2.0モル／リットルを超えると、電解液の電気伝導率が低くなって、電池の性能が低下する傾向にある。

【0024】

また、本発明の第二の要旨は上記の、有機溶媒とリチウム塩を含有し、上記一般式(1)で表される化合物が含まれている非水電解液とリチウム遷移金属酸化物等の正極と炭素質物等の負極からなる非水電解液二次電池に存する。

本発明の電池を構成する正極の材料としては、リチウム遷移金属化合物が好ま

しい。リチウム遷移金属酸化物は活物質として用いられている。活物質とは該電池の起電反応のもとになる主要物質であり、 Li イオンを吸蔵・放出できる物質を意味する。リチウム遷移金属酸化物は、活物質として Li を可逆的に吸蔵・放出できるものであればよく、リチウム遷移金属酸化物中に使用される遷移金属としては、マンガン、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、バナジウム、チタン、銅等を挙げることができる。好ましくは、マンガン、ニッケル、コバルトであり、特に好ましくはマンガン、ニッケルである。無論、これらを複数使用することもできる。好ましいリチウム遷移金属としては、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウム鉄酸化物、リチウムクロム酸化物、リチウムバナジウム酸化物、リチウムチタン酸化物、リチウム銅酸化物等を挙げることができる。具体的な組成式としては、例えば一般式 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiFeO_2 、 LiCrO_2 、 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 、 LiV_2O_4 、 LiTi_2O_4 、 Li_2CuO_2 、 LiCuO_2 で表されるような化合物等を挙げることができる。本発明の効果が顕著である点で、好ましくはリチウムマンガン酸化物、特に一般式 LiMn_2O_4 で表されるようなスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物である。なお、上記の組成において、少量の酸素欠損、不定比性を持っていてもよい。また、酸素サイトの一部が硫黄やハロゲン元素で置換されていてもよい。更に、リチウム遷移金属酸化物の遷移金属が占めるサイトの一部を遷移金属以外の元素で置換してもよい。

【0025】

本発明で使用するリチウム遷移金属酸化物としては、特定の遷移金属をベースとして、該遷移金属サイトの一部が他の元素で置換されているのが好ましい。その結果、結晶構造の安定性を向上させることができ、高温特性の向上を図ることができる。この効果は、特にリチウムマンガン複合酸化物を使用した際に顕著である。

【0026】

この際の置換する他元素（以下、置換元素と表記する）としては、 Al 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Li 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mg 、 Ga 、 Zr 等が挙げられ、好ましくは Al 、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Li 、 Ni 、 Mg 、 Ga 、更

に好ましくはA1である。なお、遷移金属サイトは2種以上の他元素で置換されていてもよい。

【0027】

置換元素による置換割合は、リチウムマンガン酸化物のマンガンの平均化数Nが $3.5 < N < 3.8$ となる範囲で任意に選択すればよく、置換元素によって若干異なるが、例えばベースとなる遷移元素(Mn)の0.5モル%以上、好ましくはベースとなる遷移元素(Mn)の2.5モル%以上であり、例えばベースとなる遷移金属元素(Mn)の30モル%以下、好ましくはベースとなる遷移金属元素(Mn)の20モル%以下である。置換割合が少なすぎるとその高温サイクルの改善効果が充分ではない場合があり、多すぎると電池にした場合の容量が低下してしまう場合がある。

【0028】

本発明で用いるリチウム遷移金属酸化物の比表面積は、通常 $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、また通常 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が小さすぎるとレート特性の低下、容量の低下を招き、大きすぎると電解液等と好ましくない反応を引き起こし、サイクル特性を低下させることがある。比表面積の測定はBET法に従う。

【0029】

本願発明で用いるリチウム遷移金属酸化物の平均粒径は、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上であり、通常 $300 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下である。平均粒径が小さすぎると電池のサイクル劣化が大きくなったり、安全性に問題が生じたりする場合があり、大きすぎると電池の内部抵抗が大きくなり、出力が出にくくなる場合がある。

【0030】

正極中には、 LiFePO_4 等のように、リチウム遷移金属酸化物以外のリチウムイオンを吸蔵・放出しうる活物質をさらに含有していてもよい。

正極中の活物質の割合は、通常 1 0 重量%以上、好ましくは 3 0 重量%以上、さらに好ましくは 5 0 重量%以上であり、通常 9 9 . 9 重量%以下、好ましくは 9 9 重量%以下である。多すぎると電極の機械的強度が劣る傾向にあり、少なすぎると容量等電池性能が劣る傾向にある。

【 0 0 3 1 】

また、正極に使用されるバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ポリフッ化ビニリデン、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体）、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）、NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、イソプレングム、ブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ニトロセルロース等が挙げられる。正極層中のバインダーの割合は、通常 0 . 1 重量%以上、好ましくは 1 重量%以上、さらに好ましくは 5 重量%以上であり、通常 8 0 重量%以下、好ましくは 6 0 重量%以下、さらに好ましくは 4 0 重量%以下、最も好ましくは 1 0 重量%以下である。バインダーの割合が低すぎると、活物質を十分に保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させることがあり、一方高すぎると電池容量や導電性を下げることがある。

【 0 0 3 2 】

正極層は、通常導電性を高めるため導電剤を含有する。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛や、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素等の炭素材料を挙げることができる。正極中の導電剤の割合は、通常 0 . 0 1 重量%以上、好ましくは 0 . 1 重量%以上、さらに好ましくは 1 重量%以上であり、通常 5 0 重量%以下、好ましくは 3 0 重量%以下、さらに好ましくは 1 5 重量%以下である。導電剤の割合が低すぎると導電性が不十分になることがあり、逆に高すぎると電池容量が低下することがある。

【 0 0 3 3 】

また、スラリー溶媒としては、通常はバインダーを溶解あるいは分散する有機溶剤が使用される。例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、ア

クリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N，N－ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化することもできる。

【0034】

正極層の厚さは、通常1～1000 μ m、好ましくは10～200 μ m程度である。厚すぎると導電性が低下する傾向にあり、薄すぎると容量が低下する傾向にある。

正極に使用する集電体の材質としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が用いられ、好ましくはアルミニウムである。集電体の厚さは、通常1～1000 μ m、好ましくは5～500 μ m程度である。厚すぎるとリチウム二次電池全体としての容量が低下し、薄すぎると機械的強度が不足することがある。

【0035】

なお、塗布・乾燥によって得られた正極層は、活物質の充填密度を上げるためローラープレス等により圧密されるのが好ましい。

本発明の電池を構成する負極の材料としては、リチウムを吸蔵及び放出し得る炭素質物を含有するものが好ましい。該炭素質物の具体例としては、例えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。好適には種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛並びに黒鉛化メソフェーズ小球体、黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維等の他の人造黒鉛及び精製天然黒鉛、或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した材料が使用される。

【0036】

これらの炭素質物は、学振法によるX線回折で求めた格子面（002面）のd値（層間距離）は0.335～0.34nmであるものが好ましく、0.335～0.337nmであるものがより好ましい。灰分は1重量%以下であるのが好ましく、0.5重量%以下であるのがより好ましく、0.1重量%以下であるのが特に好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ（Lc）は

30 nm以上であるのが好ましく、50 nm以上であるのがより好ましく、100 nm以上であるのが特に好ましい。

【0037】

また、レーザー回折・散乱法による炭素質物のメジアン径は、1～100 μm であるのが好ましく、3～50 μm 以下であるのがより好ましく、5～40 μm であるのが更に好ましく、7～30 μm であるのが特に好ましい。BET法比表面積は、0.3～25.0 m^2/g であるのが好ましく、0.5～20.0 m^2/g であるのがより好ましく、0.7～15.0 m^2/g であるのが更に好ましく、0.8～10.0 m^2/g であるのが特に好ましい。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1580～1620 cm^{-1} の範囲のピークPA（ピーク強度IA）及び1350～1370 cm^{-1} の範囲のピークPB（ピーク強度IB）の強度比 $R = IB / IA$ は0～1.2が好ましく、1580～1620 cm^{-1} の範囲のピークの半値幅は26 cm^{-1} 以下、特に25 cm^{-1} 以下であるのが好ましい。

【0038】

これらの炭素質物にリチウムを吸蔵・放出可能な負極材を更に混合して用いることもできる。炭素質物以外のリチウムを吸蔵・放出可能な負極材としては、酸化錫、酸化珪素等の金属酸化物材料、更にはリチウム金属並びに種々のリチウム合金を例示することができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いても良い。

【0039】

これらの負極材料を用いて負極を製造する方法については、特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じてバインダー、増粘剤、導電剤、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料をそのままロール成形してシート電極したり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0040】

負極は通常、正極の場合と同様、負極層を集電体上に形成されてなる。この際使用するバインダーや、必要に応じて使用される導電剤やスラリー溶媒としては

、正極で使用するものと同様のものを使用することができる。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。また、負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用され、好ましくは銅が用いられる。

【 0 0 4 1 】

正極と負極との間にセパレーターを使用する場合は、微多孔性の高分子フィルムが用いられ、ナイロン、セルロースアセテート、ニトロセルロース、ポリスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン等のポリオレフィン高分子よりなるものが用いられる。セパレータの化学的及び電気化学的安定性は重要な因子である。この点からポリオレフィン系高分子が好ましく、電池セパレータの目的の一つである自己閉塞温度の点からポリエチレン製であることが望ましい。

【 0 0 4 2 】

ポリエチレンセパレーターの場合、高温形状維持性の点から超高分子量ポリエチレンであることが好ましく、その分子量の下限は好ましくは 5 0 万、さらに好ましくは 1 0 0 万、最も好ましくは 1 5 0 万である。他方分子量の上限は、好ましくは 5 0 0 万、更に好ましくは 4 0 0 万、最も好ましくは 3 0 0 万である。分子量が大きすぎると、流動性が低すぎて加熱された時セパレータの孔が閉塞しない場合があるからである。

【 0 0 4 3 】

負極、正極及び非水系電解液を少なくとも有する本発明の電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

また、電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【 0 0 4 4 】

また、本発明のリチウム二次電池における電解質層を構成する電解質には、前述した有機電解液が好ましいが、他に例えば公知のゲル状電解質を用いることができる。

【0045】

【実施例】

以下実施例によって本発明を更に具体的に説明する。

試験方法（電池評価）

以下の方法で本発明の実施例、比較例の電池評価を行った。

1. 正極の作成

正極材料として $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ なる、Mn サイトの一部が Al で置換された立方晶スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物を正極材料として用いた。正極材料を 75 重量%、アセチレンブラックを 20 重量%、ポリテトラフロロエチレンパウダーを 5 重量%の割合で秤量したものを乳鉢で十分混合し、薄くシート状にし、9 mm ϕ 、12 mm ϕ のポンチで打ち抜いた。この際全体重量は各々約 8 mg、約 18 mg になるように調整した。これを Al のエキスパンドメタルに圧着して正極とした。

【0046】

2. 容量確認

次に、正極の容量を確認した。即ち、9 mm ϕ に打ち抜いた前記正極を試験極、Li 金属を対極として電池セルを組んだ。この電池セルに $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流充電すなわち、正極からリチウムイオンを放出させる反応を上限 4.35 V で行い、ついで $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流放電すなわち正極にリチウムイオンを吸蔵させる試験を下限 3.2 V で行った。この際の正極活物質単位重量当たりの初期充電容量を $Q_s(\text{C})$ (mA h / g)、初期放電容量を $Q_s(\text{D})$ (mA h / g) とした。

【0047】

3. 負極の作成と容量確認

負極活物質としての平均粒径約 8 ~ 10 μm の黒鉛粉末 ($d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$) と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンとを重量比で 92.5 : 7.

5 の割合で秤量し、これを N-メチルピロリドン溶液中で混合し、負極合剤スラリーとした。このスラリーを $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚さの銅箔の片面に塗布し、乾燥して溶媒を蒸発させた後、 $12\text{ mm}\phi$ に打ち抜き負極とした。

【0048】

なお、この負極を試験極、Li 金属を対極として電池セルを組み、 $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流で負極に Li イオンを吸蔵させる試験を下限 0 V で行った際の負極活物質単位重量当たりの初期吸蔵容量を $Q_f(\text{mAh}/\text{g})$ とした。

4. 電解液の調整

検討する化合物を所定濃度 (5 mM) となるように秤量し、非水電解液溶液 ($1\text{ モル}/\text{リットル}$ の六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶解させたエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) との体積分率 $3:7$ の混合溶媒) に溶解させて電解液を調整した。

【0049】

5. 電池セルの組立

コイン型セルを使用して電池性能を評価した。即ち $12\text{ mm}\phi$ に打ち抜いて A1 のエキスパンドメタルに圧着した正極を正極缶の上に置き、その上にセパレーターとして $25\text{ }\mu\text{m}$ の多孔性ポリエチレンフィルムを置き、ポリプロピレン製ガasketで押さえた後、負極をセパレーターの上に置き、厚み調整用のスペーサーを置いた後、負極缶を載せ電池を封口した。なお、正極とセパレーターと負極は先に調整した電解液で濡らしたものをを用いた。

【0050】

ここで正極活物質の重量と負極活物質重量のバランスは、ほぼ

【0051】

【数1】

$$Q_f \times \text{負極活物質質量} [\text{g}] = 1.2 \times Q_s(\text{C}) \times \text{正極活物質質量} [\text{g}]$$

となるよう設定した。

6. サイクル試験方法

この様に得られた電池の高温特性を比較するため、電池の 1 時間率電流値 、即ち 1 C を

【 0 0 5 2 】

【数 2】

$$1\text{ C} [\text{mA}] = Q_s(D) \times \text{正極活物質質量} [\text{g}] / h$$

と設定し、以下の試験を行った。

まず室温で定電流 0.2 C 充放電 2 サイクルおよび定電流 1 C 充放電 1 サイクルを行い、次に 50℃ の高温で定電流 0.2 C 充放電 1 サイクル、ついで定電流 1 C 充放電 100 サイクルの試験を行った。なお充電上限は 4.2 V 下限電圧は 3.0 V とした。

【 0 0 5 3 】

この時 50℃ での 1 C 充放電 100 サイクル試験における 1 サイクル目放電容量 $Q_h(1)$ に対する、100 サイクル目の放電容量 $Q_h(100)$ の割合を高温サイクル容量維持率 P 、即ち、

【 0 0 5 4 】

【数 3】

$$P [\%] = \{Q_h(100) / Q_h(1)\} \times 100$$

とし、この値で電池の高温特性を比較した。

実施例 1

先の正極作成方法において、12 mm ϕ に打ち抜いた正極シートを A1 のエキスパンドメタルに圧着して正極を作成し、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジンを電解液 1 kg 当たり 1.03 g 溶解させた (5 mM) 先に記述の非水電解液を用いてコイン型セルを作成し、50℃、1 C で充放電を 100 サイクル行った。最初の放電容量と 100 サイクル後の放電容量を表-1 に示す。

【 0 0 5 5 】

実施例 2

実施例 1 において、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジンの代わりに 2-tert-ブチルピリジンを電解液 1 kg 当たり 0.68 g 溶解させた (5 mM) 以外は実施例 1 と同様にしてサイクル試験を行った。

実施例 3

実施例 1 において、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルピリジンの代

わりに 2-プロピルピリジンを経解液 1 k g 当たり 0. 6 1 g 溶解させた (5 m M) 以外は実施例 1 と同様にしてサイクル試験を行った。

【0 0 5 6】

比較例 1

実施例 1 において、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルピリジンの代わりに 2-エチルピリジンを経解液 1 k g 当たり 0. 5 4 g 溶解させた (5 m M) 以外は実施例 1 と同様にしてサイクル試験を行った。

比較例 2

実施例 1 において、添加剤を含まない非水電解液を用いた以外は実施例 1 と同様にしてサイクル試験を行った。

【0 0 5 7】

最初の放電容量と 1 0 0 サイクル後の放電容量を表-1 にまとめて示す。

【0 0 5 8】

【表 1】

表-1

	初期放電容量 (50℃、1C×1)	サイクル100回後の放電容量 (50℃、1C×100)
実施例 1	94 mAh/g	82 mAh/g
実施例 2	97 mAh/g	75 mAh/g
実施例 3	96 mAh/g	73 mAh/g
比較例 1	93 mAh/g	70 mAh/g
比較例 2	94 mAh/g	70 mAh/g

【0 0 5 9】

実施例 1 ～ 3 と比較例 2 を比較すると、高温でのサイクル特性は、プロピル基以上の炭素原子数を有する置換基を持つピリジン誘導体を添加することによって向上し、置換基の炭素数が多くなることにより更に向上することが分かる。一方、比較例 1 (最も近い公知文献と考えられる表面技術 4 6 巻 1 2 号 1 1 8 7 項 1

・ 9 9 5 年に記載の 2 - エチルピリジン を添加) と比較例 2 を比較すると、本発明の規定する特定の構造に類するが置換基の炭素数が 2 個以下構造では高温でのサイクル特性を向上させることができないことが分かる。

【 0 0 6 0 】

【発明の効果】

本発明により、マンガン系正極活物質を用いたリチウム二次電池においても優れた高温サイクル特性をだせる非水電解液を提供することができる。

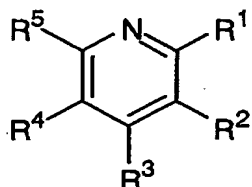
【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 マンガン系正極活物質を用いたリチウム二次電池においても優れた高温サイクル特性をだせる非水電解液をを提供しようとするものである。

【解決手段】 有機溶媒とリチウム塩を含有する非水系電解液において、下記一般式（１）

【化１】



... (1)

（上記一般式（１）において、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立していて、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ジアルキルアミノ基よりなる群から選ばれ、かつ $R^1 \sim R^5$ の少なくとも１つが炭素数３～２０のアルキル基である。）で表される化合物が配合されていることを特徴とする非水電解液。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社